

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月15日

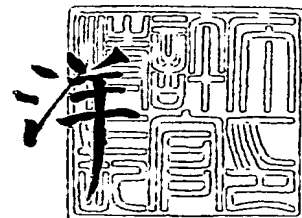
出願番号
Application Number: 特願2003-416146
[ST. 10/C]: [JP2003-416146]

出願人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

2004年 9月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 NSG903
【提出日】 平成15年12月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 13/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 宮下 聖
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 毛塚 昌道
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 小川 良平
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 菱沼 昌光
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 番地 株式会社関西新技術研
 究所内
 【氏名】 阪井 敦
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 番地 株式会社関西新技術研
 究所内
 【氏名】 矢野 都世
【特許出願人】
 【識別番号】 000004008
 【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092934
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 塚脇 正博
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089185
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 片岡 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100119666

【弁理士】

【氏名又は名称】 平澤 賢一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0306555

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

分散媒体と、金属ナノコロイド粒子を含み、かつ該金属ナノコロイド粒子の濃度が 2 5 0 質量 p p m 以上であって、保護コロイド形成剤を実質上含まないことを特徴とする金属ナノコロイド液。

【請求項 2】

保護コロイド形成剤の含有量が、金属ナノコロイド粒子に対し、全炭素として 0 ~ 2 0 0 質量 p p m である請求項 1 に記載の金属ナノコロイド液。

【請求項 3】

金属ナノコロイド粒子の平均粒径が 1 ~ 2 0 n m である請求項 1 又は 2 に記載の金属ナノコロイド液。

【請求項 4】

分散媒体を留去させることにより、金属ナノコロイド粒子の濃度を 2 5 0 質量 p p m 以上に調整してなる請求項 1、2 又は 3 に記載の金属ナノコロイド液。

【請求項 5】

金属ナノコロイド粒子が、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム及び金の中から選ばれる少なくとも一種の貴金属のナノコロイド粒子である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の金属ナノコロイド液。

【請求項 6】

分散媒体が水性媒体である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属ナノコロイド液。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の金属ナノコロイド液からなる担持用材料。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の担持用材料を用い、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させることを特徴とする金属担持体の製造方法。

【請求項 9】

基体が、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料又は有機高分子系材料を素材とするものである請求項 8 に記載の金属担持体の製造方法。

【請求項 1 0】

基体と、それに担持されてなる請求項 7 に記載の担持用材料由来の金属ナノコロイド粒子とを有することを特徴とする金属担持体。

【請求項 1 1】

基体が、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料又は有機高分子系材料を素材とするものである請求項 1 0 に記載の金属担持体。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属ナノコロイド液、担持用材料及び金属担持体の製造方法と金属担持体

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属ナノコロイド液、それからなる担持用材料及び該担持用材料を用いた金属担持体の製造方法と金属担持体に関する。さらに詳しくは、本発明は、実質上保護コロイド形成剤を含有せず、かつ250質量ppm以上の高濃度の金属ナノコロイド粒子を含み、しかも長時間にわたって分散安定性の良好な金属ナノコロイド液、各種基体に対する担持用として好適な、上記金属ナノコロイド液からなる担持用材料、及びこの担持用材料を用いて、各種分野において有用な金属担持体を製造する方法と、該金属担持体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料、又は有機高分子系材料などの基体に、金属を担持させてなる金属担持体は、機能性材料として、各種分野において注目され、新しい用途の開発研究が積極的になされている。

前記金属担持体としては、例えば(1)樹脂粒子などの絶縁性粒子表面に金属を被覆してなる導電性粒子、(2)多孔質担体に貴金属を担持させてなる自動車排気ガスの浄化用触媒、(3)光触媒機能を有する薄膜上に貴金属被膜を設けてなる光触媒薄膜などが開発されている。さらに、燃料電池分野においては、(4)無機酸化物担体にルテニウムなどの貴金属を担持させてなる、炭化水素化合物や酸素含有炭化水素化合物を改質して水素を発生させるための改質触媒、(5)水素ガス中の一酸化炭素を低減させる、無機酸化物担体に貴金属が担持されたシフト反応触媒、(6)炭素系材料に貴金属を担持してなる燃料電池用電極触媒などが開発されている。

【0003】

次に、前記各金属担持体の背景について説明する。

〔導電性粒子〕

液晶などの電極部には、圧着によって導電性粒子を変形させ、特定の電極間又は方向で通電させる異方性導電部材が用いられており、この異方性導電部材用に、樹脂粒子などの絶縁粒子表面に金などを被覆した導電性粒子が用いられる。また、電子部品に用いられるインダクター、積層コンデンサーは、導電体層に磁性体層を積層し、一体焼結することにより作製されるが、前記導電体層の形成には、通常導電性粒子を含む導電体形成用ペーストが用いられる。

【0004】

〔自動車排気ガスの浄化用触媒〕

近年、リーンバーン自動車排気ガスの浄化用触媒として、 NO_x 吸蔵還元型触媒が広く使用されている。この NO_x 吸蔵還元型触媒は白金、パラジウム等の触媒活性を有する貴金属粒子と、主にバリウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩が、アルミナ、ジルコニア等のセラミックのペレット状又はハニカム成形体若しくはセラミックをコーティングした金属ハニカムといった多孔質体である担体上に担持されたものである。この NO_x 吸蔵還元型触媒において、貴金属粒子は NO_x の分解を促進するための触媒成分として作用し、一方のアルカリ土類金属は NO_x の吸蔵剤としての役割を有するものである。

【0005】

〔光触媒薄膜〕

光触媒活性材料（以下、単に光触媒と称することがある。）は、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、励起されて伝導帯に電子が生じ、かつ価電子帯に正孔が生じる。そして、生成した電子は表面酸素を還元してスーパーオキシドアニオン（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）を生成させると共に、正孔は表面水酸基を酸化して水酸ラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）を生成し、これらの反応性活性酸素種が強い酸化分解機能を発揮し、光触媒の表面に付着している有機物質を高効率で分解することが知られている。

この光触媒活性材料としては、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンが実用的なものとして有用である。そして、この光触媒活性材料層には、光触媒活性を促進させる目的で白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族金属の被覆層を設けることが行われている。

【0006】

〔燃料電池分野における各金属担持体〕

燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のLPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素等の炭化水素系燃料や酸素含有炭化水素系燃料の使用が研究されている。

【0007】

前記の炭化水素系燃料や酸素含有炭化水素系燃料を用いて水素を生成させる場合、水蒸気改質や部分酸化改質などの改質処理が施されるが、その際、改質触媒として無機酸化物担体に、ルテニウムなどの貴金属を担持した触媒が一般的に用いられる。

また、前記の改質処理で得られる水素ガス中には、通常COが含まれており、このCOは、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池などの低温作動型燃料電池において、電極として用いられる白金触媒を被毒しやすい。したがって、このCOを無害のCO₂などに転化して、CO濃度を低減させることが重要となり、そのためシフト反応を利用する方法が通常用いられ、そしてこのシフト反応触媒として、無機酸化物担体に貴金属を担持した触媒が使用される。

【0008】

さらに、固体高分子型燃料電池の構成要素である電極においては、化学反応を促進させるために、グラファイト、カーボンブラックなどの炭素系材料に白金などの貴金属を担持させたものが用いられている。

このような貴金属担持体は、その用途や基体の種類などに応じて、真空蒸着やスパッタリングなどの物理的气相蒸着法(PVD法)、あるいは電気めっき法、無電解めっき法、金属コロイド担持法などの湿式法の中から適宜選ばれた方法を用いて作製されている。これらの中で、金属コロイド担持法は、金属ナノコロイド微粒子を含む金属ナノコロイド液を用いて、浸漬、噴霧、蒸発乾固などの塗布方法によって、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させる方法であり、操作が簡単であって、高価な塗布装置を必要としないなどの利点を有している。なお、ここでナノコロイドとは、径が100nm未満程度のコロイド粒子をいう。

【0009】

ところが、この金属ナノコロイド液は、一般に金属ナノコロイド粒子の分散安定性が悪く、凝集を生じやすいために、通常ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの水溶性高分子化合物、あるいは界面活性剤などの保護コロイド形成剤を加えて、保護コロイドを形成させることにより、金属ナノコロイド粒子の分散安定性を向上させる処置がとられている。

例えば、絶縁性基板上に堆積させた金属酸化物薄膜を、貴金属塩化物水溶液中に保護コロイド形成剤としてポリエチレングリコールモノオレイルエーテル水溶液を添加することによって得られた貴金属コロイド中に浸漬し、金属酸化物薄膜上に貴金属を担持させる方法(例えば、特許文献1参照)、炭素数1~4のアルキル基を少なくとも一つ有する4級アンモニウム塩を保護コロイド形成剤として用い、貴金属コロイド液を調製し、これを多孔質担体に吸着させてなる排ガス浄化触媒の製造方法(例えば、特許文献2参照)、光触媒機能を有する薄膜上に界面活性剤で安定させた貴金属微粒子コロイドを塗布した後、還元性雰囲気中約400~600℃で加熱処理する貴金属微粒子担持光触媒薄膜の製造法(例えば、特許文献3参照)などが開示されている。

【0010】

しかしながら、このように保護コロイド形成剤を用いると、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させた場合、該コロイド粒子の表面に保護コロイド形成剤が付着したまま担持されるので、得られる金属担持体は有機物質を含むことになる。このような有機物質を含む金属担持体は、目的の機能を十分に発揮し得ないことがあり、その場合には、焼成処理などにより、有機物質を除く処置が必要となる。さらに、基体の種類によっては、焼成処理が不可能なものがあり、基体の種類が制限されるのを免れないという問題も生じる。

保護コロイド形成剤を用いない金属ナノコロイド液の製造方法としては、例えば金属塩化合物が溶解した溶液に還元剤を添加し、金属イオンを還元することで金属微粒子を生成させる方法が知られている（例えば特許文献4、非特許文献1参照）。

【0011】

しかしながら、この方法において、希薄濃度の金属ナノコロイド液では、コロイド粒子の分散安定性が良好であるが、高濃度の金属ナノコロイド液を含む金属ナノコロイド液を調製しようとする、コロイド粒子の凝集沈殿が容易に生じるという問題がある。これは、分散に寄与しているのが金属微粒子に吸着しているイオンのみなので、粒子間の距離が近くなりすぎると、静電遮蔽が起こり、反発力が不十分となって凝集が起こるものと推察される。

金属ナノコロイド液を用いて、金属担持体を製造する場合、1回の担持操作で、基体にできるだけ多量の金属ナノコロイド粒子を担持させることが作業上好ましく、従って、金属ナノコロイド液におけるコロイド粒子の濃度を高めることが要求される。

しかしながら、従来の方法では、例えば濃度を250質量ppm以上に高くするためには、保護コロイド形成剤の使用が必須であり、前述のような問題が生じるのを避けられない。なお、例えば金属として白金を用い、保護コロイド形成剤を用いない場合には、150質量ppm程度の濃度の金属ナノコロイド溶液を調製するのが限界であった。

【0012】

【特許文献1】特開2000-87248号公報

【特許文献2】特開2002-1119号公報

【特許文献3】特開平11-71137号公報

【特許文献4】特開2001-224969号公報

【非特許文献1】「表面」、第21巻、第8号、第450～456頁（1983年）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、このような状況下でなされたもので、保護コロイド形成剤を実質上含有せず、かつ高濃度で金属ナノコロイド粒子を含み、しかも、長期にわたって分散安定性の良好な金属ナノコロイド液、各種基体に対する担持用材料として好適な、上記金属ナノコロイド液からなる担持用材料、及びこの担持用材料を用いて、各種分野において有用な金属担持体を製造する方法と、該金属担持体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、保護コロイド形成剤を実質上含まない希薄金属ナノコロイド液を調製し、このコロイド液から穏やかな条件で分散媒体を留去させて濃縮してなる、金属ナノコロイド粒子をある濃度以上に含む金属ナノコロイド液により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 分散媒体と、金属ナノコロイド粒子を含み、かつ該金属ナノコロイド粒子の濃度が250質量ppm以上であって、保護コロイド形成剤を実質上含まないことを特徴とする金属ナノコロイド液、

(2) 保護コロイド形成剤の含有量が、金属ナノコロイド粒子に対し、全炭素として0～

200質量ppmである上記(1)に記載の金属ナノコロイド液、

(3) 金属ナノコロイド粒子の平均粒径が1~20nmである上記(1)又は(2)に記載の金属ナノコロイド液、

(4) 分散媒体を留去させることにより、金属ナノコロイド粒子の濃度を250質量ppm以上に調整してなる上記(1)、(2)又は(3)に記載の金属ナノコロイド液、

(5) 金属ナノコロイド粒子が、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム及び金の中から選ばれる少なくとも一種の貴金属のナノコロイド粒子である上記(1)~(4)のいずれかに記載の金属ナノコロイド液、

(6) 分散媒体が水性媒体である上記(1)~(5)のいずれかに記載の金属ナノコロイド液、

(7) 上記(1)~(6)のいずれかに記載の金属ナノコロイド液からなる担持用材料、

(8) 上記(7)に記載の担持用材料を用い、基体に金属ナノコロイド粒子を担持させることを特徴とする金属担持体の製造方法、

(9) 基体が、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料又は有機高分子系材料を素材とするものである上記(8)に記載の金属担持体の製造方法、

(10) 基体と、それに担持されてなる上記(7)に記載の担持用材料由来の金属ナノコロイド粒子とを有することを特徴とする金属担持体、及び

(11) 基体が、炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料又は有機高分子系材料を素材とするものである上記(10)に記載の金属担持体、を提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、保護コロイド形成剤を実質上含有せず、かつ250質量ppm以上の高濃度の金属ナノコロイド粒子を含み、しかも長期間にわたって分散安定性の良好な金属ナノコロイド液、各種基体に対する担持用材料として好適な、上記金属ナノコロイド液からなる担持用材料、及びこの担持用材料を用いて、各種分野において有用な金属担持体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の金属ナノコロイド液は、分散媒体と、金属ナノコロイド粒子を含み、かつ該金属ナノコロイド粒子の濃度が250質量ppm以上であって、保護コロイド形成剤を実質上含まない。ここで、保護コロイド形成剤とは、従来、コロイド粒子の分散安定性を保持するためにコロイド液に含有されているもので、コロイド粒子表面に付着して保護コロイドを形成する物質のことである。このような保護コロイド形成剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの水溶性高分子物質、界面活性剤、高分子キレート化剤(例えば、特開2000-279818号公報における【0013】に記載の化合物)などが挙げられる。

【0017】

本発明においては、このような保護コロイド形成剤を実質上含まなくても金属ナノコロイド粒子の分散安定性が良好であり、実用上十分な長期間、例えば3~30日間程度安定した分散性を保持する。なお、保護コロイド形成剤を実質上含まないとは、当該金属ナノコロイド液中の保護コロイド形成剤の含有量が、金属ナノコロイド粒子に対し、全炭素として0~200質量ppm程度であることを意味する。

当該金属ナノコロイド液において、金属ナノコロイド粒子の濃度は、250質量ppm以上であり、一般のもの(通常200質量ppm以下)に比べて高濃度である。しかし、この濃度が高すぎると分散安定性が悪くなるので、分散安定性を考慮すると好ましい濃度は、250~3000質量ppm、より好ましくは500~2000質量ppm、特に好ましくは1000~2000質量ppmの範囲である。

【0018】

このような高濃度の金属ナノコロイド液は、例えば、金属ナノコロイド粒子を40~1

20質量ppm程度含有し、かつ保護コロイド形成剤を実質上含まない希薄金属ナノコロイド液を後述の方法で作製し、穏やかな条件（例えば非煮沸状態）にて、該コロイド液中の分散媒体を留去させ、濃縮することにより、調製することができる。濃縮の条件によって、例えば煮沸状態になった場合などは、対流や煮沸によって生じる気泡の破裂などの影響によって、コロイド粒子の凝集が生じやすくなる。従って、コロイド粒子の凝集が生じないような穏やかな条件を選択することが好ましい。分散媒体が水である場合には、常圧下又は減圧下に50～90℃程度の温度で、15分～240分程度の時間をかけて水を留去させればよく、減圧度、温度及び濃縮の時間を変化させることによって、コロイド溶液の濃度を制御することができる。

また、前記金属ナノコロイド粒子の平均粒径は、通常1～20nm、好ましくは1～10nmの範囲であるが、該金属ナノコロイド粒子を触媒に用いる場合には、触媒活性の点から、1.6～5nmの範囲が好ましい。

【0019】

金属ナノコロイド粒子の種類については特に制限はないが、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム及び金の中から選ばれる少なくとも一種の貴金属のナノコロイド粒子であることが好ましい。

当該金属ナノコロイド液における分散媒体としては、後述する金属ナノコロイドの製造上の面から、例えば、水、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類などを用いることができる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどが例示でき、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが例示できる。また、エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどが、エーテル類としては、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテルなどが例示できる。前記分散媒体は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、水又はアルコール類あるいはそれらの混合物のような水性媒体が好ましい。

【0020】

本発明の金属ナノコロイド液は、例えば以下のようにして製造することができる。

水としては、蒸留水、イオン交換水、限外ろ過水などの純水を十分に煮沸して、溶存酸素を除いたものを使用する。

上記の純水を用いて調製した金属塩水溶液に還元剤水溶液を、金属塩濃度が 1×10^{-4} ～ 1.5×10^{-4} モル/リットル程度になるように、かつ還元剤が金属塩に対して、1～20倍当量程度になるように加え、煮沸状態で30～300分間程度反応を行ったのち、室温まで急冷して反応を停止させる。

【0021】

次いで、所望に応じ、イオン交換樹脂を充填したカラムに、反応終了液を通し、未反応の金属塩及び還元剤を除去することで、希薄金属ナノコロイド液が得られる。除去の程度は、コロイド液の電気伝導度を測定することにより判断することができるが、100ミリリットルのコロイド液では、イオン交換樹脂がアンバーライトMB-1（商品名、オルガノ株式会社製）の場合、6ミリリットル程度で十分である。この際、イオン交換樹脂に吸着される金属ナノコロイド粒子は、極く僅かである。なお、前述の濃縮工程を行う場合は、濃縮後にイオン交換樹脂で処理することもできる。

本発明の金属ナノコロイド液は、このようにして得られた希薄ナノコロイド液中の分散媒体を、穏やかな条件で留去させ、金属ナノコロイド粒子の濃度を250質量ppm以上、好ましくは250～3000質量ppm、より好ましくは500～2000質量ppm、特に好ましくは1000～2000質量ppmの範囲に調整することにより、製造することができる。

【0022】

前記方法における還元剤としては、水に溶解するものであれば特に限定されるものではなく、アルコール類、クエン酸類、カルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アルデヒド類またはエステル類が例示される。また、これらの二種以上を併用してもよい。アルコール

類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリンなどが例示される。クエン酸類としては、クエン酸や、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウムなどのクエン酸塩が例示される。カルボン酸類としては、ぎ酸、酢酸、フマル酸、リンゴ酸、コハク酸、アスパラギン酸及びそれらのカルボン酸塩などが例示される。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトンなどが例示される。エーテル類としては、ジエチルエーテルなどが例示される。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどが例示される。エステル類としては、ぎ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどが例示される。これらの中でも、還元性が高く、取り扱いも容易なクエン酸ナトリウムが特に好ましい。

【0023】

平均粒径1~20 nm程度の安定な金属ナノコロイド粒子を生成する観点からは、還元剤としてアルコール類、クエン酸類またはカルボン酸類が好ましい。特に平均粒径1~5 nmの安定な金属のコロイド粒子を生成するためには、クエン酸類が好適である。ただし、該コロイド粒子は、触媒活性の面では、その平均粒径が1.6 nm以上であることが好ましい。また、反応媒体としては、前述の分散媒体の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0024】

一方、金属塩は、反応媒体に溶解し、還元剤により還元されるもので、コロイド粒子となりうるものであれば、その種類はとくに限定されるものではない。例えば、白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、金、鉛、イリジウム、コバルト、鉄、ニッケル、銅、スズなど、好ましくは白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、金などの貴金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩またはこれらの金属錯化合物などが挙げられる。また、これらの2種以上を併用してもよい。二種の金属塩を併用する場合は、合金のコロイド粒子を製造することができる。金属塩として白金塩を用いた場合は、コロイド粒子の粒径が特に小さくなり、平均粒径1~5 nm程度の安定なコロイド粒子が得られる。とくに、塩化白金酸を使用すれば、コロイド粒子の粒径の均一化を一層図ることができる。

【0025】

本発明の担持用材料は、前記の金属ナノコロイド液からなるものであり、金属ナノコロイド粒子の平均粒径が1~20 nm程度の範囲で均一性が高く、また、該金属ナノコロイド粒子の濃度が1000質量ppm以上と高い上、保護コロイド形成剤が実質上含まれていないにもかかわらず、分散安定性に優れている。

したがって、この担持用材料を用い、浸漬法や噴霧法などの公知の手段により、金属ナノコロイド粒子を、基体に容易にかつ強固に担持することができ、所望の金属担持体を製造することができる。また、該担持用材料は、実質上保護コロイド形成剤を含まないので、金属ナノコロイド粒子が担持された基体を焼成処理しなくてすみ、製造工程を簡素化できるだけでなく、焼成による残渣及び不純物の発生を回避することもできる。

【0026】

本発明の金属担持体の製造方法においては、基体として、例えば炭素系材料、セラミックス・金属酸化物系材料、金属系材料、有機高分子系材料などを用いることができる。

前記炭素系材料としては、活性炭、木炭、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などが例示され、セラミックス・金属酸化物系材料としては、アルミナ、チタニア、マグネシア、シリカ、シリカ・アルミナ、ジルコニア、ゼオライト、炭化珪素、窒化珪素、ガラスなどが例示される。金属系材料としては、鋳鉄、鋼、鉄系合金、アルミニウム及びその合金、マグネシウム及びその合金、亜鉛及びその合金、銅及びその合金、チタン及びその合金、ニッケル、コバルト及びそれらの合金などが例示される。

【0027】

有機高分子系材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネートなどのポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペ

ンテン、脂環式構造含有重合体などのポリオレフィン系樹脂、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレートなどのセルロース類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリアミドなどが例示される。

【0028】

基体の形態・形状もとくに限定されるものではなく、棒状体、繊維、織布、不織布、フィルム、シート、板状体または粉体などが例示される。これらの中でもガラス繊維及び鱗片状ガラスからなる基体が好適である。ガラス繊維及び鱗片状ガラスは、酸・アルカリ溶液を用いて薬液処理されると、その表面が容易に多孔質化する。この多孔質における細孔の平均径は、通常は1~10nm程度であることから、上記のコロイド粒子であれば、多孔質の細孔内に上手く入り込むことができ、そこに強固に定着することができる。

本発明はまた、基体と、それに担持されてなる前記担持用材料由来の金属ナノコロイド粒子とを有する金属担持体をも提供する。この金属担持体における基体としては、前述の金属担持体の製造方法において、基体として例示したものと同一ものを挙げることができる。

【実施例】

【0029】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、得られた白金コロイド液の過酸化水素分解活性（触媒活性）は、下記の方法に従って測定した。

<過酸化水素分解活性（触媒活性）>

三角フラスコにスターラーを入れて、おもりを付けたのち、温度50℃の湯浴にセットする。スターラーをまわし（標準時のスターラー目盛りは3）、濃度30質量%の過酸化水素水10cm³をピペットで三角フラスコに入れ、5分間以上保持する。次いで、マイクロピペットでコロイド液1×10⁻¹cm³をとって三角フラスコに入れて、すぐに栓をする。その時点をも0として、発生する酸素の量（mol）を流量計で測定する。測定時間は15秒、30秒、45秒、60秒、75秒、90秒後である。

15秒後から60秒後までのデータから、単位時間、単位白金量当たりの酸素発生量（mol-O₂/mg-Pt/min）を求める。1サンプルについて3回同様の測定を実施して、その平均値をデータとする。

【0030】

実施例1

1500mlフラスコ、100ml三角フラスコ、200ml三角フラスコ、還流コンデンサー及び攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換及び限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換及び限外濾過した純水850mlと攪拌子とを前記1500mlフラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、これを100℃まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、そのまま1時間煮沸を行った。一方、100ml三角フラスコに、塩化白金酸（H₂PtCl₆・6H₂O）400mg（白金として150mg）を秤量して投入し、そこにイオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlとした。また、200ml三角フラスコに、クエン酸ナトリウム1.0gを秤量して投入し、イオン交換及び限外濾過した純水を加えて100mlとした。純水の溶存酸素を取り除いた後、1500mlフラスコに100ml三角フラスコからテトラクロロ白金酸水溶液を投入し、再度100℃まで加熱・昇温した。さらに、溶存酸素を除去するため、30分間煮沸を行った。続いて、200mlフラスコからクエン酸ナトリウム水溶液を煮沸状態が維持されるように徐々に添加した。この反応溶液において、白金濃度は150mg/L=7.7×10⁻⁴mol/L=3.08×10⁻³Nであり、白金のモル濃度に対するクエン酸ナトリウムのモル濃度比は13.2となる。また、クエン酸ナトリウムは一電子供与体として機能するから、白金の当量濃度に対するクエン酸ナトリウ

μの当量濃度の比は3.3となる。

【0031】

クエン酸ナトリウム水溶液を1500mlフラスコに全て添加した後、煮沸状態で還元反応を継続させ、反応開始から90分後に反応を止めて、その反応液を室温まで急冷した。冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバーライトMB-1(オルガノ株式会社製)を詰めたカラムに通し、反応溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定な白金コロイド液を得た。この白金コロイド液について、プラズマ発光分光分析法により白金コロイド粒子の濃度を測定すると共に、透過型電子顕微鏡を用いて、その平均粒径を測定した。その結果、白金コロイド粒子の濃度は120mg/L、平均粒径は1.1nmであった。また、白金コロイド液の過酸化水素分解活性は、0.39mol-O₂/mg-Pt/minであった。

【0032】

次に、この白金コロイド液を、5.3kPa、60℃の条件で120分間加熱処理し、コロイド液中の水分を蒸発させて、1000mg/Lの高濃度の白金コロイド液を調製した。この高濃度白金コロイド液の過酸化水素分解活性は0.41mol-O₂/mg-Pt/minであり、濃縮前の過酸化水素分解活性と同等であった。

このことから、高濃度白金コロイド液中の白金コロイド粒子の分散状態は、濃縮操作を行う前のコロイド液中のそれと同様と推定された。すなわち、活性を保持した状態で高濃度化を実現することができることが確認された。

このようにして得られた高濃度白金コロイド液を、常温大気中で二週間保管した後に、再度触媒活性の測定を行った。その結果同等の活性を示すことが確認された。すなわち、実用上問題ない程度の液寿命を有することが確認された。

【0033】

実施例2

実施例1に準拠して反応を行い、平均粒径3.5nm、濃度40mg/Lの白金コロイド液を得たのち、実施例1と同様にして濃縮操作及び保管を行い、触媒活性を評価した。その結果、得られた高濃度白金コロイド液は、実施例1と同様に、濃縮後も濃縮前と変わらない触媒活性を保持すると共に、長寿命であることが確認された。

【0034】

実施例3

1500mlフラスコ、100ml三角フラスコを2個、200ml三角フラスコ、還流コンデンサー及び攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換及び限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換及び限外濾過した純水850mlと攪拌子とを前記1500mlフラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、これを100℃まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、そのまま20分以上煮沸した。

次に、200ml三角フラスコに、クエン酸三ナトリウム二水和物3.0gを秤量して投入し、イオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlとした。こうして調製したクエン酸ナトリウム水溶液を少量ずつ、前記1500mlフラスコ中の純水に添加し、10分間煮沸させた。

一方、100ml三角フラスコに、塩化白金酸(H₂PtCl₆·6H₂O)520mg(白金として196mg)を秤量して投入し、そこにイオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlの塩化白金酸水溶液とした。また、他の100ml三角フラスコに、塩化ルテニウム水和物(RuCl₃·nH₂O、n=3~4)250mg(ルテニウムとして約93mg)を秤量して投入し、そこにイオン交換及び限外濾過した純水を加えて50mlの塩化ルテニウム溶液とした。

前記1500mlフラスコ中の煮沸状態の液に、前記塩化白金酸溶液50mlを添加した。添加により冷却された液が再び煮沸状態となった後に、前記塩化ルテニウム溶液50mlを添加した。再度煮沸状態とし、その状態を維持したまま1時間保持して、還元反応を行った。この反応溶液を室温まで冷却し、冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバー

ライトMB-1(オルガノ株式会社製)を詰めたカラムに通し、反応溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定な白金-ルテニウムコロイド液を得た。この白金コロイド液について、プラズマ発光分光分析法により白金コロイド粒子の濃度を測定すると共に、透過型電子顕微鏡を用いて、その平均粒径を測定した。その結果、白金-ルテニウムコロイド粒子の濃度は250mg/L、平均粒径は3.5nm、白金とルテニウムのモル比は1:1であった。

また、白金-ルテニウムコロイド液の過酸化水素分解活性は0.51mol-O₂/mg-Pt/minであった。

【0035】

次に、この白金-ルテニウムコロイド液を、5.3kPa、60℃の条件で120分間加熱処理し、コロイド液中の水分を蒸発させて、1000mg/Lの高濃度の白金-ルテニウムコロイド液を調製した。

この高濃度白金-ルテニウムコロイド液の過酸化水素分解活性は0.51mol-O₂/mg-Pt/minであり、濃縮前の過酸化水素分解活性と同等であった。

このことから、高濃度白金-ルテニウムコロイド液中の白金-ルテニウムコロイド粒子の分散状態は、濃縮操作を行う前のコロイド液中のそれと同様と推定された。すなわち、活性を保持した状態で高濃度化を実現することができることが確認された。

このようにして得られた高濃度白金-ルテニウムコロイド液を、常温大気中で二週間保管した後に、再度触媒活性の測定を行った。その結果同等の活性を示すことが確認された。すなわち、実用上問題ない程度の液寿命を有することが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の金属ナノコロイド液は、保護コロイド形成剤を含有せず、かつ高濃度で金属ナノコロイド粒子を含み、しかも長期にわたって分散安定性が良好であり、各種基体に対する担持用材料として好適に用いられる。具体的には、(1)導電性粒子、(2)自動車排気ガスの浄化用触媒、(3)光触媒薄膜、(4)燃料電池用の改質触媒、シフト反応触媒、電極触媒などに用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保護コロイド形成剤を含有せず、かつ高濃度で金属ナノコロイド粒子を含み、しかも長期にわたって分散安定性が良好な金属ナノコロイド液、それからなる担持用材料及び金属担持体を提供すること。

【解決手段】 分散媒体と、金属ナノコロイド粒子を含み、かつ該金属ナノコロイド粒子の濃度が250質量ppm以上であって、保護コロイド形成剤を実質上含まない金属ナノコロイド液、この金属ナノコロイド液からなる担持用材料、及び基体と、それに担持されてなる前記担持用材料由来の金属ナノコロイド粒子とを含有する金属担持体である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 6 1 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 0 8]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号
氏 名 日本板硝子株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 7 月 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号
氏 名 日本板硝子株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018741

International filing date: 15 December 2004 (15.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-416146
Filing date: 15 December 2003 (15.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.